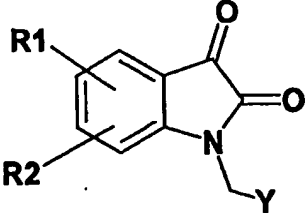


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/47472</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02199 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. April 1998 (15.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 17 282.2 24. April 1997 (24.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstrasse 27, D-40789 Monheim (DE). ROSE, David [DE/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Wuppertaler Strasse 84b, D-51381 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: THE USE OF 1-SUBSTITUTED ISATINS TO DYE FIBERS CONTAINING KERATIN		
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON 1-SUBSTITUIERTEN ISATINEN ZUM FÄRBN VON KERATINHALTIGEN FASERN		
<div style="text-align: center;">  <div style="position: absolute; left: 485px; top: 615px;">(I)</div> </div>		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to the use isatin derivatives of formula (I), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently means a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, a hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, a tert-amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy group, an amino group, which can be substituted by one or two (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl or hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group, a nitro, carboxy or sulfo group, and Y means a hydroxy group, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy group or an amino group which can be substituted by (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl or hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl groups or can be a constituent of a heterocyclic 5, 6 or 7 ring. The invention also relates to the physiologically compatible salts thereof to dye fibers containing keratin, specially human hair.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Es wird die Verwendung von Isatin-Derivaten mit der Formel (I), in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, tert.-Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-, eine Aminogruppe, die durch ein oder zwei (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert sein kann, eine Nitro-, Carboxy- oder eine Sulfogruppe bedeuten, und Y eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert oder Bestandteil eines heterocyclischen 5-, 6- oder 7-Ringes sein kann, oder physiologisch verträglichen Salzen davon zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Verwendung von 1-substituierten Isatinen zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 1-substituierten Isatinen zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-

phenol sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z.B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z.B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorpro-

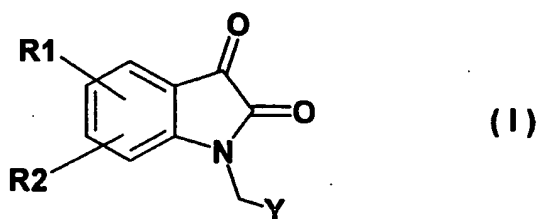
dukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert; ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

In den internationalen Patentanmeldungen WO 93/19725, WO 94/24988, WO 94/24989 und WO 95/24886 werden Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern offenbart, die als Farbstoffkomponente Isatinderivate enthalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z.B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Darüber hinaus sollen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich bestimmte Isatin-Derivate auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 1-substituierten Isatinen mit der Formel I



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, eine  $(C_1-C_4)$ -Alkyl-, Hydroxy $(C_1-C_4)$ -alkyl-, tert.-Amino $(C_1-C_4)$ -alkyl-,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy-, eine Aminogruppe, die durch ein oder zwei  $(C_1-C_4)$ -Alkyl- oder Hydroxy- $(C_1-$

C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert sein kann, eine Nitro-, Carboxy- oder eine Sulfogruppe bedeuten, und

Y eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert oder Bestandteil eines heterocyclischen 5-, 6-, oder 7-Ringes sein kann,

oder physiologisch verträglichen Salzen davon zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die Isatin-Derivate der Formel I sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 1-Hydroxymethylisatin, 1-Hydroxymethyl-5-methylisatin, 1-Hydroxymethyl-5-chlorisatin, 1-Hydroxymethyl-5-sulfoisatin, 1-Hydroxymethyl-5-carboxyisatin, 1-Hydroxymethyl-5-nitroisatin, 1-Hydroxymethyl-5-bromisatin, 1-Hydroxymethyl-5-methoxyisatin, 1-Hydroxymethyl-5,7-dichlorisatin, 1-Dimethylaminomethylisatin, 1-Diethylaminomethylisatin, 1-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-isatin, 1-(2-Hydroxyethylaminomethyl)-isatin, 1-(Bis-(2-hydroxypropyl)-aminomethyl)-isatin, 1-Pyrrolidinomethylisatin, 1-Piperidinomethylisatin, 1-Morpholinomethylisatin, 1-(1,2,4-Triazolyl)-methylisatin, 1-(1-Imidazolyl)-methylisatin, 1-Carboxymethylaminomethylisatin, 1-(2-Carboxyethylaminomethyl)-isatin, 1-(3-Carboxypropylaminomethyl)-isatin, 1-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-5-methylisatin, 1-Piperidinomethyl-5-chlorisatin, 1-(2-Sulfoethylamino)-isatin, sowie die Alkali- und gegebenenfalls Ammoniumsalze der sauren Verbindungen, wobei 1-Hydroxymethylisatin, 1-Hydroxymethyl-5-methylisatin, 1-Hydroxymethyl-5-chlorisatin, 1-Diethylaminomethylisatin, 1-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-isatin, 1-Pyrrolidinomethylisatin, 1-Piperidinomethylisatin, 1-Morpholinomethylisatin und 1-(3-Carboxypropylaminomethyl)-isatin besonders bevorzugt sind.

Die Verbindungen mit der Formel I sind literaturbekannt oder im Handel erhältlich.

Färbemittel, die als färbende Komponente Isatinderivate der Formel I allein enthalten, werden bevorzugt für Färbungen im Gelbbereich eingesetzt. Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und weiter verbesserten Echtheitseigenschaften, vor allem im Orange-, Braun-, Violett- und Schwarzbereich, werden erzielt, wenn die Isatin-Derivate der Formel I gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, z.B. Anilinderivaten, mit Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Verbindungen, z.B. primären heteroaromatischen Aminen, aromatischen Hydroxyverbindungen oder CH-aktiven Verbindungen, verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Isatinen der Formel I brillante Färbungen ergeben. Darunter sind darunter aber auch Verbindungen, deren Einsatz als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bekannt ist.

Die Isatin-Derivate der Formel I werden vorzugsweise in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65 mmol, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, das

- A mindestens ein Isatin-Derivat mit der obigen Formel I und
  - B mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,
- enthält.

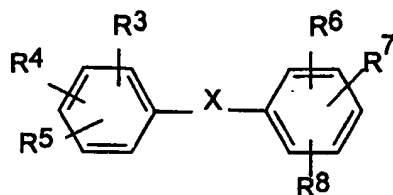
Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Isatin-Derivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Isatinderivaten der Formel I mit den genannten Verbindungen B darstellen.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe sind z.B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, o-, m-Toluyldiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methyldiamino-, 3,4-Methyldioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-phenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylelessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind,

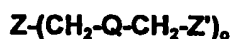


- 7 -



(II)

in der  $R^3$  für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppen substituiert sein kann, steht,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Aminoalkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppen substituiert sein kann, oder für eine Sulfonsäuregruppe stehen, und  $X$  für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



(III)

in der  $Q$  eine direkte Bindung, eine  $CH_2$ - oder  $CHOH$ -Gruppe bedeutet,

$Z$  und  $Z'$  unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine  $NR^9$ -Gruppe, worin  $R^9$  Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Hydroxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe bedeutet,

die Gruppe  $O-(CH_2)_p-NH$  oder  $NH-(CH_2)_{p'}-O$  worin  $p$  und  $p'$  2 oder 3 sind, stehen und

$o$  eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methyamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z.B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-,3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Amino-indol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein, zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z.B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, Resorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylelessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethylindolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldiniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

Die Komponente B wird besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethyl-amino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salze.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z.B.  $H_2O_2$ , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u.U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung von Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasser-

stoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist  $H_2O_2$ .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen und ggf. weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Es ist nicht erforderlich, daß die Verbindungen der Komponente B und ggf. weitere Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in

Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $\text{COO}^{(-)}$ - oder  $\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethyl-glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethyl-glycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $\text{COOH}$ - oder  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $\text{C}_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $\text{C}_{12-22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $\text{C}_{8-22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,

- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.



Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-

methacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,

- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkemmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,

- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Hamstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z.B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Erdalkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Färben der keratinhaltigen Fasern, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, werden die Färbemittel in der Regel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und anschließend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Die Isatin-Derivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Isatine der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

### Beispiele

#### **Herstellung einer Färbelösung**

Es wurde eine Aufschlämmung von 10 mMol eines Isatinderivats der Formel I, 10 mMol einer Aminoverbindung, 10 mMol Natriumacetat und einen Tropfen einer 20 %igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlämmung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die gefärbte Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, im warmen (30-40°C) Luftstrom getrocknet und anschließend ausgekämmt. Danach wurden die Ausfärbungen visuell bei Tageslicht beurteilt.

Die jeweiligen Farbtönen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
+(+)	:	mittlere bis starke Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

Tabelle 1**Ausfärbungen mit 1-Pyrrolidinomethylisatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
-	gelb	++
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	
++(+)		
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rot	
	+++	
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	rotviolett	
+++		
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	
+++		
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	braunorange	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolet	
	+++	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelolivgrün	++

Tabelle 2**Ausfärbungen mit 1-Morpholinomethylisatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	
++(+)		
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rot	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	gelborange	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendimin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolet	
	+++	

4,4'-Diaminodiphenylamin x H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

blauschwarz

+++

2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl

dunkelgrau

++(+)

Tabelle 3**Ausfärbungen mit 1-(3-Carboxypropylaminomethyl)-isatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
-	gelb	++
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	
++(+)		
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kupfer	
++(+)		
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	grauviolett	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotviolett	
++(+)		
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	braunorange	
	++(+)	
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarzviolett	
	+++	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	
	++(+)	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	schwarz	
+++		

Tabelle 4**Ausfärbungen mit 1-Piperidinomethylisatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>
	<u>Farbtiefe</u>
-	gelb
++(+)	



2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(+)	rotviolett	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(+)	violettrot	
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl ++(+)	violettrot	
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(+)	violettrot	
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	orangebraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	
	+++	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarz	
	+++	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl ++(+)	dunkelgrau	

Tabelle 5**Ausfärbungen mit 1-Diethylaminomethylisatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
-	reingelb	
++(+)		
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kupfer	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rot	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotbraun	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	orangebraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelrotviolett	
	+++	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelolivgrün	++

Tabelle 6**Ausfärbungen mit 1-Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethylisatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
-	goldgelb	
++(+)		
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotviolett	
+++		
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rot	
	++(+)	
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	braunviolett	
+++		
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	
++(+)		
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	braunorange	++

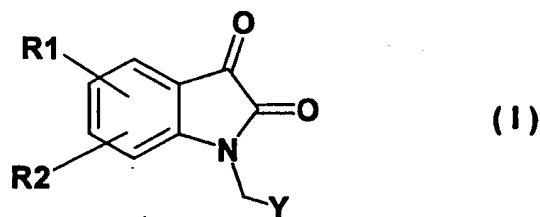
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett
	+++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett
	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelbraun
+++	

Tabelle 7**Ausfärbungen mit 1-Hydroxymethylisatin**

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
-	goldgelb	++
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettrot	
++(+)		
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rostrot	
++(+)		
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	violett	
++(+)		
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunviolett	
++(+)		
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	gelbbraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	
	+++	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelbraun	
++(+)		

Patentansprüche

1. Verwendung von Isatin-Derivaten mit der Formel I



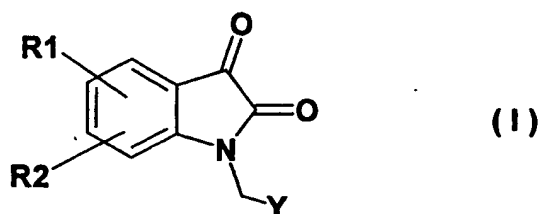
in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, tert.-Amino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-, eine Aminogruppe, die durch ein oder zwei (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert sein kann, eine Nitro-, Carboxy- oder eine Sulfogruppe bedeuten, und

Y eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert oder Bestandteil eines heterocyclischen 5-, 6- oder 7-Ringes sein kann, oder physiologisch verträglichen Salzen davon zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Isatin-Derivate der Formel I in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Isatin-Derivat der Formel I ausgewählt ist aus 1-Hydroxymethylisatin, 1-Hydroxymethyl-5-methylisatin, 1-Hydroxymethyl-5-chlorisatin, 1-Hydroxymethyl-5-sulfoisatin, 1-Hydroxymethyl-5-carboxyisatin, 1-Hydroxymethyl-5-nitroisatin, 1-Hydroxymethyl-5-bromisatin, 1-Hydroxymethyl-5-methoxyisatin, 1-Hydroxymethyl-5,7-dichlorisatin, 1-Dimethylaminomethylisatin, 1-Diethylaminomethylisatin, 1-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-isatin, 1-(2-Hydroxyethylaminomethyl)-isatin, 1-(Bis-(2-hydroxypropyl)-aminomethyl)-isatin, 1-Pyrrolidi-

nomethylisatin, 1-Piperidinomethylisatin, 1-Morpholinomethylisatin, 1-(1,2,4-Triazolyl)-methylisatin, 1-(1-Imidazolyl)-methylisatin, 1-Carboxymethylaminomethylisatin, 1-(2-Carboxyethylaminomethyl)-isatin, 1-(3-Carboxypropylaminomethyl)-isatin, 1-(Bis-(2-hydroxyethyl)-aminomethyl)-5-methylisatin, 1-Piperidinomethyl-5-chlorisatin, 1-(2-Sulfoethylamino)-isatin, sowie die Alkali- und Ammoniumsalze der sauren Verbindungen.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung eingesetzt wird.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.
6. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Oxidationsmittel  $H_2O_2$  eingesetzt wird.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** anionische, zwitterionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.
8. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend  
A      mindestens ein Isatin-Derivat mit der Formel I,



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, tert.-Amino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-, eine Aminogruppe, die durch ein oder zwei (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert sein kann, eine Nitro-, Carboxy- oder eine Sulfogruppe bedeutet, und

Y eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert oder Bestandteil eines heterocyclischen 5-, 6- oder 7-Ringes sein kann,

oder physiologisch verträgliche Salze davon und

- B** mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung.

9. Mittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente B ausgewählt ist aus

primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Me-

thylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 4-Amino-2-hydroxymethyl-phenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]methylamin-trihydrochlorid,

stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-,3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin,



2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

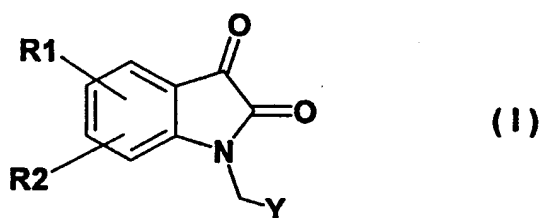
aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenyllessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure, und

CH-aktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumiodid, 1,2,3,5-Tetramethylindolinium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,5-Tetramethylindolinium-methansulfonat, 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl(Methyl)-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl(ethyl)thiobarbitursäure, Oxindol, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylenedioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxy-

pyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole eingesetzt werden.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Erdalkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zuzugeben werden.
13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, worin ein Färbemittel, enthaltend
  - A mindestens ein Isatin-Derivat der Formel I



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, tert.-Amino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-, eine Aminogruppe, die durch ein oder zwei (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert sein kann, eine Nitro-, Carboxy- oder eine Sulfogruppe bedeutet, und

Y eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-,

Carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl- oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppen substituiert oder Bestandteil eines heterocyclischen 5-, 6- oder 7-Ringes sein kann,

oder physiologisch verträgliche Salze davon und

- B** mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden, aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 98/02199

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 24886 A (HENKEL KGAA) 21 September 1995 cited in the application see claims 1-22; table 3	1-13
A	WO 94 24988 A (HENKEL KGAA) 10 November 1994 cited in the application	1
A	WO 93 19725 A (HENKEL KGAA) 14 October 1993 cited in the application	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 1998

Date of mailing of the international search report

19/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 98/02199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9524886 A	21-09-1995	DE 4409143 A	21-09-1995
		CA 2185822 A	21-09-1995
		EP 0750490 A	02-01-1997
		JP 9510226 T	14-10-1997
		US 5743919 A	28-04-1998
WO 9424988 A	10-11-1994	DE 4314317 A	03-11-1994
		AT 154509 T	15-07-1997
		DE 59403193 D	24-07-1997
		DK 695162 T	26-01-1998
		EP 0695162 A	07-02-1996
		ES 2105707 T	16-10-1997
		GR 3024067 T	31-10-1997
		JP 8509478 T	08-10-1996
WO 9319725 A	14-10-1993	US 5616150 A	01-04-1997
		DE 4211450 A	07-10-1993
		AT 131720 T	15-01-1996
		DE 59301219 D	01-02-1996
		DK 634923 T	06-05-1996
		EP 0634923 A	25-01-1995
		ES 2081213 T	16-02-1996
		GR 3018809 T	30-04-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02199

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 24886 A (HENKEL KGAA) 21. September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-22; Tabelle 3	1-13
A	WO 94 24988 A (HENKEL KGAA) 10. November 1994 in der Anmeldung erwähnt	1
A	WO 93 19725 A (HENKEL KGAA) 14. Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02199

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9524886 A	21-09-1995	DE 4409143 A	21-09-1995
		CA 2185822 A	21-09-1995
		EP 0750490 A	02-01-1997
		JP 9510226 T	14-10-1997
		US 5743919 A	28-04-1998
WO 9424988 A	10-11-1994	DE 4314317 A	03-11-1994
		AT 154509 T	15-07-1997
		DE 59403193 D	24-07-1997
		DK 695162 T	26-01-1998
		EP 0695162 A	07-02-1996
		ES 2105707 T	16-10-1997
		GR 3024067 T	31-10-1997
		JP 8509478 T	08-10-1996
		US 5616150 A	01-04-1997
WO 9319725 A	14-10-1993	DE 4211450 A	07-10-1993
		AT 131720 T	15-01-1996
		DE 59301219 D	01-02-1996
		DK 634923 T	06-05-1996
		EP 0634923 A	25-01-1995
		ES 2081213 T	16-02-1996
		GR 3018809 T	30-04-1996